

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281307

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl. C01B 3/32  
B01J 23/28  
B01J 23/42  
B01J 23/44  
B01J 23/46  
B01J 23/63  
B01J 23/80  
B01J 23/88

(21)Application number : 11-091255

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 31.03.1999

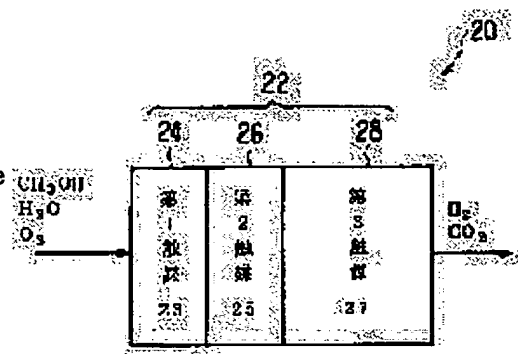
(72)Inventor : TAKAHASHI HIROAKI

## (54) REFORMING DEVICE FOR METHANOL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase the content of hydrogen in fuel obtained by reforming methanol, to efficiently perform the reforming and to miniaturize a device.

**SOLUTION:** A 1st catalyst 23 having molybdenum trioxide carried on ferric oxide or stannic oxide, a 2nd catalyst 25 having a noble metal carried on a porous metal oxide and a 3rd catalyst 27 composed of a metal oxide containing copper oxide and zinc oxide are packed in a reaction vessel 22 in this order. Methanol is efficiently reformed by arranging the 1st catalyst 23 and the 2nd catalyst 25, which exhibit the rapid conversion reaction rate from methanol to aldehyde, on the pre-stage of the 3rd catalyst 27, which exhibits rapid conversion reaction rate from aldehyde to hydrogen though slow conversion reaction rate from methanol to aldehyde. Further, because the 1st catalyst 23 partially oxidizes methanol to form aldehyde, but does not completely oxidize, the content of hydrogen in the fuel is increased.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A reformer which is a reformer which reforms a methanol to a fuel containing hydrogen, and is equipped with the 1st catalyst which carries out partial oxidation of the methanol and aldehyde-izes it, the 2nd catalyst which is arranged in the latter part of this 1st catalyst, and disassembles a methanol into an aldehyde and hydrogen, and the 3rd catalyst which generates hydrogen and a carbon dioxide from an aldehyde and water while being arranged in the latter part of this 2nd catalyst and aldehyde-izing a methanol.

[Claim 2] Said 1st catalyst is a reformer according to claim 1 which is the catalyst which makes ferric oxide or a tin dioxide come to support a molybdenum trioxide.

[Claim 3] Said 2nd catalyst is a reformer according to claim 1 or 2 which is the catalyst which makes a porosity metallic oxide come to support noble metals.

[Claim 4] Said porosity metallic oxide is a reformer according to claim 3 which is a basic metallic oxide.

[Claim 5] Said 2nd catalyst is a reformer according to claim 1 or 2 which is the catalyst which makes a zirconium dioxide or a cerium dioxide come to support platinum or palladium.

[Claim 6] There is no claim 1 which is the catalyst which consists of a metallic oxide containing copper oxide and a zinc oxide, and said 3rd catalyst is the reformer of a publication 5 either.

[Claim 7] Said 3rd catalyst is a reformer according to claim 6 which is the catalyst which contains zirconium oxide, an aluminum oxide, or oxidation silicon as an arbitration component as said metallic oxide.

[Claim 8] A reformer which is a reformer which reforms a methanol to a fuel containing hydrogen, and is equipped with the 1st catalyst which makes ferric oxide or a tin dioxide come to support a molybdenum trioxide, the 2nd catalyst which it is arranged [ catalyst ] in the latter part of this 1st catalyst, and makes a porosity metallic oxide come to support noble metals, and the 3rd catalyst which consists of a metallic oxide which is arranged in the latter part of this 2nd catalyst, and contains copper oxide and a zinc oxide.

[Claim 9] There is no claim 1 which are 0.1 thru/or 1.0, and a volume ratio to said 3rd catalyst of said 1st catalyst is the reformer of a publication 8 either.

[Claim 10] There is no claim 1 which are 0.1 thru/or 1.0, and a volume ratio to said 3rd catalyst of said 2nd catalyst is the reformer of a publication 9 either.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the reformer which reforms a methanol to the fuel containing hydrogen in detail about the reformer of a methanol.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the thing which comes to arrange a catalyst which is different as a reformer of this kind of methanol according to the temperature distribution of a reaction layer is proposed (for example, JP,63-129002,A etc.). In this reformer, since the temperature of a reaction layer carries out sequential descent from an entry side, it is supposed by arranging a Zn-Cr system catalyst, a Cu-Zn-Cr system catalyst, and a Cu-Zn system catalyst at a rate of 1:1:1 from an entry side that the rate of reforming of a methanol (invert ratio) can be raised. In addition, in this reformer, in order to obtain heat required for the reforming reaction of the methanol which is endothermic reaction, it is considered as the catalyst which carries out complete oxidation of the methanol to the preceding paragraph of the above-mentioned catalyst, and the thing which makes an aluminum oxide etc. come to support noble metals is arranged.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in such a reformer, there was a problem that the content of the hydrogen in the fuel reformed and obtained became low. This is because arrange a precious metal catalyst in the preceding paragraph of a reaction layer, complete oxidation of the methanol is carried out, it is made water and a carbon dioxide and no methanols are reformed. Moreover, there was also a problem that a reaction layer was enlarged, in this reformer. Since a Zn-Cr system catalyst has the slow reaction which generates the aldehyde as intermediate field of a reforming reaction for a methanol, sufficient time amount to make the invert ratio of a methanol high will be needed, and the capacity of the part and a reaction layer will become large.

[0004] The reformer of the methanol of this invention sets to one of the purposes to make high content of the hydrogen of the fuel reformed and obtained. Moreover, the reformer of the methanol of this invention sets to reform a methanol efficiently to one of the purposes. Furthermore, the reformer of the methanol of this invention sets the miniaturization of equipment to one of the purposes.

[0005]

[The means for solving a technical problem, and its operation and effect] The reformer of the methanol of this invention took the following means, in order to attain a part of above-mentioned purpose [ at least ].

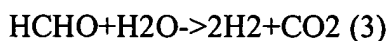
[0006] The 1st catalyst which the reformer of the 1st methanol of this invention is a reformer which reforms a methanol to the fuel containing hydrogen, and carries out partial oxidation of the methanol and aldehyde-izes it, Let it be a summary to have the 2nd catalyst which is arranged in the latter part of this 1st catalyst, and disassembles a methanol into an aldehyde and hydrogen, and the 3rd catalyst which generates hydrogen and a carbon dioxide from an aldehyde and water while being arranged in the latter part of this 2nd catalyst and aldehyde-izing a methanol.

[0007] In the reformer of the 1st methanol of this this invention The 1st catalyst carries out partial oxidation of the methanol according to the mole ratio of the oxygen contained in the gas mainly supplied by the reaction of a degree type (1), and aldehyde-izes it. The 2nd catalyst disassembles most unreacted methanols into an aldehyde and hydrogen mainly by the reaction of a degree type (2). While the 3rd catalyst aldehyde-izes an unreacted methanol mainly by the reaction of a formula (2), the reaction of a degree type (3) generates hydrogen from the aldehyde generated according to the 1st catalyst, the 2nd catalyst, and the 3rd catalyst.

[0008]

$\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$  (1)

$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2$  (2)



[0009] According to the reformer of the 1st methanol of such this invention, a methanol can be reformed to the fuel which contains hydrogen efficiently. Consequently, equipment can be miniaturized. Moreover, since complete oxidation of the methanol is not carried out, content of the hydrogen contained in the fuel obtained can be made high.

[0010] In the reformer of the 1st methanol of this invention, said 1st catalyst shall be a catalyst which makes ferric oxide or a tin dioxide come to support a molybdenum trioxide.

[0011] Moreover, in the reformer of the 1st methanol of this invention, said 2nd catalyst shall be a catalyst which makes a porosity metallic oxide come to support noble metals. In the reformer of the 1st methanol of this invention of this mode, said porosity metallic oxide shall be a basic metallic oxide.

[0012] Furthermore, it shall be in the reformer of the 1st methanol of this invention, and said 2nd catalyst shall be a catalyst which makes a zirconium dioxide or a cerium dioxide come to support platinum or palladium. If it carries out like this, a methanol can be reformed more efficiently.

[0013] Or in the reformer of the 1st methanol of this invention, said 3rd catalyst shall be a catalyst which consists of a metallic oxide containing copper oxide and a zinc oxide. In the reformer of the 1st methanol of this invention of this mode, said 3rd catalyst shall be a catalyst which contains zirconium oxide, an aluminum oxide, or oxidation silicon as an arbitration component as said metallic oxide. If it carries out like this, the endurance of the 3rd catalyst can be raised.

[0014] The reformer of the 2nd methanol of this invention is a reformer which reforms a methanol to the fuel containing hydrogen, and makes it a summary to have the 1st catalyst which makes ferric oxide or a tin dioxide come to support a molybdenum trioxide, the 2nd catalyst which it is arranged [ catalyst ] in the latter part of this 1st catalyst, and makes a porosity metallic oxide come to support noble metals, and the 3rd catalyst which consists of a metallic oxide which is arranged in the latter part of this 2nd catalyst, and contains copper oxide and a zinc oxide.

[0015] In the reformer of the 2nd methanol of this this invention The 1st catalyst which makes ferric oxide or a tin dioxide come to support a molybdenum trioxide carries out partial oxidation of the methanol according to the mole ratio of the oxygen contained in the gas mainly supplied by the reaction of the above-mentioned formula (1), and aldehyde-izes it. The 2nd catalyst which makes a porosity metallic oxide come to support noble metals disassembles most unreacted methanols into an aldehyde and hydrogen mainly by the reaction of the above-mentioned formula (2). While the 3rd catalyst which consists of a metallic oxide containing copper oxide and a zinc oxide aldehyde-izes an unreacted methanol mainly by the reaction of a formula (2), the reaction of the above-mentioned formula (3) generates hydrogen from the aldehyde generated according to the 1st catalyst, the 2nd catalyst, and the 3rd catalyst.

[0016] According to the 2nd methanol reformer of such this invention, although the aldehyde-ized reaction of a methanol is slow, by arranging the 1st catalyst and the 2nd catalyst with an early aldehyde-ized reaction of a methanol in the preceding paragraph of the 3rd early catalyst of the hydrogenation reaction of an aldehyde, it can perform the reaction as the whole in a short time, and can reform a methanol to the fuel which contains hydrogen efficiently. Consequently, equipment can be miniaturized. Moreover, since complete oxidation of the methanol is not carried out, content of the hydrogen contained in the fuel obtained can be made high.

[0017] In the reformer of the 1st or 2nd methanol of these this inventions, the volume ratios to said 3rd catalyst of said 1st catalyst shall be 0.1 thru/or 1.0, and the volume ratios to said 3rd catalyst of said 2nd catalyst shall be 0.1 thru/or 1.0.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Next, the gestalt of operation of this invention is explained using an example. Drawing 1 is the block diagram showing the outline of the configuration of the reformer 20 of the methanol which is one example of this invention. The reformer 20 of the methanol of an example is equipped with the reaction vessel 22 with which the three catalysts were filled up so that it may illustrate. The 1st catalyst restoration section 24 with which the 1st catalyst 23 which a reaction vessel 22 carries out partial oxidation of the methanol to the order by which the raw material containing a methanol, a steam, oxygen, etc. is poured by the reaction of a formula (1) mentioned above, and is aldehyde-ized was filled up, The 2nd catalyst restoration section 26 with which the 2nd catalyst 25 which disassembles a methanol into an aldehyde and hydrogen by the reaction of a formula (2) similarly mentioned above was filled up, While aldehyde-izing a methanol by the reaction of a formula (2), it consists of the 3rd catalyst restoration sections 28 with which the 3rd catalyst 27 which generates hydrogen and a carbon dioxide from the aldehyde and water which were generated by the reaction of a formula (3) in the 1st catalyst restoration section 24 or 2nd catalyst restoration section 26 grade was filled up.

[0019] As the 1st catalyst 23, the thing which made ferric oxide or a tin dioxide support a molybdenum trioxide is effective. As the 2nd catalyst 25, the thing which made noble metals support is effective in a porosity metallic oxide, and while using basic metallic oxides, such as a zirconium dioxide and a cerium dioxide, especially as a porosity

metallic oxide, the thing using platinum and palladium as noble metals which this is made to support is effective. As the 3rd catalyst 27, the metallic oxide containing copper oxide and a zinc oxide is effective, and it is good also as what contains zirconium oxide, an aluminum oxide, or oxidation silicon as an arbitration component as other metallic oxides. [0020] The volume ratios to the 3rd catalyst restoration section 28 of the 1st catalyst restoration section 24 are 0.1 thru/or 1.0, and each part in a reaction vessel 22 can be designed so that the volume ratios to the 3rd catalyst restoration section 28 of the 2nd catalyst restoration section 26 may be 0.1 thru/or 1.0.

[0021] Hereafter, it explains using a concrete example.

[0022] A. preparation of a catalyst, and 1st catalyst of the rate of fill factor (1) 1st example 23: -- impregnation of the solution of  $6(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  is carried out to 100g of powder of a tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ) -- making -- molybdenum - 10wt(s)% -- make it support, and calcinate at 500 degrees C for 1 hour after drying this at 110 degrees C for 3 hours. In this way, the obtained powder is made into the 1st catalyst 23 of the 1st example as a pellet with a magnitude of about 1-3mm. Hereafter, this catalyst is called a Sn-Mo catalyst.

2nd catalyst 25: -- impregnation of the dinitro diamine platinum nitric-acid solution is carried out to 100g of powder of a cerium dioxide ( $\text{CeO}_2$ ) -- making -- platinum -- 10wt(s)% -- after making it support and making it dry at 110 degrees C for 3 hours, it calcinates at 500 degrees C for 1 hour. In this way, the obtained powder is made into the 2nd catalyst 25 of the 1st example as a pellet with a magnitude of about 1-3mm. Hereafter, this catalyst is called a Ce-Pt catalyst.

3rd catalyst 27: -- impregnation of the copper-nitrate solution is carried out to 100g of powder of a zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) -- making -- copper -- 30wt(s)% -- after making it support and making it dry at 110 degrees C for 3 hours, it calcinates at 500 degrees C for 1 hour. In this way, the obtained powder is made into the 3rd catalyst 27 of the 1st example as a pellet with a magnitude of about 1-3mm. Hereafter, this catalyst is called a Zn-Cu catalyst. In the 1st example, the 1st catalyst 23 acquired in this way, the 2nd catalyst 25, and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the 1st catalyst restoration section 24 of a reaction vessel 22, the 2nd catalyst restoration section 26, and the 3rd catalyst restoration section 28 at a rate of 1:1:1 at each.

[0023] (2) 1st catalyst of 2nd example 23: -- impregnation of the solution of  $6(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  is carried out to 100g of powder of ferric oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) -- making -- molybdenum -- 10wt(s)% -- make it support, and calcinate at 500 degrees C for 1 hour after drying this at 110 degrees C for 3 hours. In this way, the obtained powder is made into the 1st catalyst 23 of the 2nd example as a pellet with a magnitude of about 1-3mm. Hereafter, this catalyst is called a Fe-Mo catalyst.

2nd catalyst 25: -- impregnation of the dinitro diamine platinum nitric-acid solution is carried out to 100g of powder of a zirconium dioxide ( $\text{ZrO}_2$ ) -- making -- platinum -- 10wt(s)% -- after making it support and making it dry at 110 degrees C for 3 hours, it calcinates at 500 degrees C for 1 hour. In this way, the obtained powder is made into the 2nd catalyst 25 of the 2nd example as a pellet with a magnitude of about 1-3mm. Hereafter, this catalyst is called a Zr-Pt catalyst.

The 3rd catalyst 27: It is the same Zn-Cu catalyst as the 3rd catalyst 27 of the 1st example. In the 2nd example, the 1st catalyst 23 acquired in this way, the 2nd catalyst 25, and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the 1st catalyst restoration section 24 of a reaction vessel 22, the 2nd catalyst restoration section 26, and the 3rd catalyst restoration section 28 at a rate of 1:1:1 at each.

[0024] (3) The 1st catalyst 23 of the 3rd example : it is the same Sn-Mo catalyst as the 1st catalyst 23 of the 1st example.

2nd catalyst 25: -- impregnation of the palladium nitrate solution is carried out to 100g of powder of a cerium dioxide ( $\text{CeO}_2$ ) -- making -- palladium -- 10wt(s)% -- after making it support and making it dry at 110 degrees C for 3 hours, it calcinates at 500 degrees C for 1 hour. In this way, the obtained powder is made into the 2nd catalyst 25 of the 3rd example as a pellet with a magnitude of about 1-3mm. Hereafter, this catalyst is called a Ce-Pd catalyst.

The 3rd catalyst 27: It is the same Zn-Cu catalyst as the 3rd catalyst 27 of the 1st example. In the 3rd example, the 1st catalyst 23 acquired in this way, the 2nd catalyst 25, and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the 1st catalyst restoration section 24 of a reaction vessel 22, the 2nd catalyst restoration section 26, and the 3rd catalyst restoration section 28 at a rate of 1:1:1 at each.

[0025] (4) The 1st catalyst 23 of the 4th example : it is the same Fe-Mo catalyst as the 1st catalyst 23 of the 2nd example.

2nd catalyst 25: -- impregnation of the palladium nitrate solution is carried out to 100g of powder of a zirconium dioxide ( $\text{ZrO}_2$ ) -- making -- palladium -- 10wt(s)% -- after making it support and making it dry at 110 degrees C for 3 hours, it calcinates at 500 degrees C for 1 hour. In this way, the obtained powder is made into the 2nd catalyst 25 of the 4th example as a pellet with a magnitude of about 1-3mm. Hereafter, this catalyst is called a Zr-Pd catalyst.

The 3rd catalyst 27: It is the same Zn-Cu catalyst as the 3rd catalyst 27 of the 1st example. In the 4th example, the 1st catalyst 23 acquired in this way, the 2nd catalyst 25, and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the

1st catalyst restoration section 24 of a reaction vessel 22, the 2nd catalyst restoration section 26, and the 3rd catalyst restoration section 28 at a rate of 1:1:1 at each.

[0026] (5) The 1st catalyst 23 of the 5th example : it is the same Sn-Mo catalyst as the 1st catalyst 23 of the 1st example.

The 2nd catalyst 25: It is the same Ce-Pd catalyst as the 2nd catalyst 25 of the 3rd example.

The 3rd catalyst 27: It is the same Zn-Cu catalyst as the 3rd catalyst 27 of the 1st example.

In the 5th example, the 1st catalyst 23 acquired in this way, the 2nd catalyst 25, and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the 1st catalyst restoration section 24 of a reaction vessel 22, the 2nd catalyst restoration section 26, and the 3rd catalyst restoration section 28 at a rate of 1:1:2 at each.

[0027] (6) The 1st catalyst 23 of the 6th example : it is the same Fe-Mo catalyst as the 1st catalyst 23 of the 2nd example.

The 2nd catalyst 25: It is the same Zr-Pd catalyst as the 2nd catalyst 25 of the 4th example.

The 3rd catalyst 27: It is the same Zn-Cu catalyst as the 3rd catalyst 27 of the 1st example.

In the 6th example, the 1st catalyst 23 acquired in this way, the 2nd catalyst 25, and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the 1st catalyst restoration section 24 of a reaction vessel 22, the 2nd catalyst restoration section 26, and the 3rd catalyst restoration section 28 at a rate of 1:1:2 at each.

[0028] (7) The 1st catalyst 23 of the 7th example : it is the same Fe-Mo catalyst as the 1st catalyst 23 of the 2nd example.

The 2nd catalyst 25: It is the same Zr-Pd catalyst as the 2nd catalyst 25 of the 4th example.

The 3rd catalyst 27: It is the same Zn-Cu catalyst as the 3rd catalyst 27 of the 1st example.

In the 7th example, the 1st catalyst 23 acquired in this way, the 2nd catalyst 25, and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the 1st catalyst restoration section 24 of a reaction vessel 22, the 2nd catalyst restoration section 26, and the 3rd catalyst restoration section 28 at a rate of 3:4:5 at each.

[0029] (8) The 1st catalyst 23 of the 8th example : it is the same Sn-Mo catalyst as the 1st catalyst 23 of the 1st example.

2nd catalyst 25: -- impregnation of the nitric-acid rhodium solution is carried out to 100g of powder of a cerium dioxide (CeO<sub>2</sub>) -- making -- a rhodium -- 10wt(s)% -- after making it support and making it dry at 110 degrees C for 3 hours, it calcinates at 500 degrees C for 1 hour. In this way, the obtained powder is made into the 2nd catalyst 25 of the 8th example as a pellet with a magnitude of about 1-3mm. Hereafter, this catalyst is called a Ce-Rh catalyst.

The 3rd catalyst 27: It is the same Zn-Cu catalyst as the 3rd catalyst 27 of the 1st example. In the 8th example, the 1st catalyst 23 acquired in this way, the 2nd catalyst 25, and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the 1st catalyst restoration section 24 of a reaction vessel 22, the 2nd catalyst restoration section 26, and the 3rd catalyst restoration section 28 at a rate of 1:1:1 at each.

[0030] (9) The 1st catalyst 23 of the 9th example : it is the same Sn-Mo catalyst as the 1st catalyst 23 of the 1st example.

2nd catalyst 25: -- impregnation of the nitric-acid ruthenium solution is carried out to 100g of powder of a zirconium dioxide (ZrO<sub>2</sub>) -- making -- a ruthenium -- 10wt(s)% -- after making it support and making it dry at 110 degrees C for 3 hours, it calcinates at 500 degrees C for 1 hour. In this way, the obtained powder is made into the 2nd catalyst 25 of the 9th example as a pellet with a magnitude of about 1-3mm. Hereafter, this catalyst is called a Zr-Ru catalyst.

The 3rd catalyst 27: It is the same Zn-Cu catalyst as the 3rd catalyst 27 of the 1st example. In the 9th example, the 1st catalyst 23 acquired in this way, the 2nd catalyst 25, and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the 1st catalyst restoration section 24 of a reaction vessel 22, the 2nd catalyst restoration section 26, and the 3rd catalyst restoration section 28 at a rate of 1:1:1 at each.

[0031] (10) The 1st catalyst 23 of the 10th example : it is the same Sn-Mo catalyst as the 1st catalyst 23 of the 1st example.

2nd catalyst 25: -- impregnation of the nitric-acid iridium solution is carried out to 100g of powder of a cerium dioxide (CeO<sub>2</sub>) -- making -- a rhodium -- 10wt(s)% -- after making it support and making it dry at 110 degrees C for 3 hours, it calcinates at 500 degrees C for 1 hour. In this way, the obtained powder is made into the 2nd catalyst 25 of the 10th example as a pellet with a magnitude of about 1-3mm. Hereafter, this catalyst is called a Ce-Ir catalyst.

The 3rd catalyst 27: It is the same Zn-Cu catalyst as the 3rd catalyst 27 of the 1st example. In the 10th example, the 1st catalyst 23 acquired in this way, the 2nd catalyst 25, and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the 1st catalyst restoration section 24 of a reaction vessel 22, the 2nd catalyst restoration section 26, and the 3rd catalyst restoration section 28 at a rate of 1:1:1 at each.

[0032] (11) The 1st catalyst 23 of the 11th example : it is the same Sn-Mo catalyst as the 1st catalyst 23 of the 1st

example.

2nd catalyst 25: -- impregnation of the dinitro diamine platinum nitric-acid solution is carried out to 100g of powder of an alumina (aluminum 2O3) -- making -- platinum -- 10wt(s)% -- after making it support and making it dry at 110 degrees C for 3 hours, it calcinates at 500 degrees C for 1 hour. In this way, the obtained powder is made into the 2nd catalyst 25 of the 11th example as a pellet with a magnitude of about 1-3mm. Hereafter, this catalyst is called an aluminum-Pt catalyst.

The 3rd catalyst 27: It is the same Zn-Cu catalyst as the 3rd catalyst 27 of the 1st example. In the 11th example, the 1st catalyst 23 acquired in this way, the 2nd catalyst 25, and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the 1st catalyst restoration section 24 of a reaction vessel 22, the 2nd catalyst restoration section 26, and the 3rd catalyst restoration section 28 at a rate of 1:1:1 at each.

[0033] (12) The 1st catalyst 23 of the 12th example : it is the same Fe-Mo catalyst as the 1st catalyst 23 of the 2nd example.

The 2nd catalyst 25: It is the same Zr-Pd catalyst as the 2nd catalyst 25 of the 4th example.

3rd catalyst 27: -- impregnation of the copper-nitrate solution is carried out to the mixed powder of 50g of powder of a zinc oxide (ZnO), and 50g of powder of a zirconium dioxide (ZrO2) -- making -- copper -- 30wt(s)% -- after making it support and making it dry at 110 degrees C for 3 hours, it calcinates at 500 degrees C for 1 hour. In this way, the obtained powder is made into the 3rd catalyst 27 of the 12th example as a pellet with a magnitude of about 1-3mm. Hereafter, this catalyst is called a Zn-Zr-Cu catalyst. In the 12th example, the 1st catalyst 23 acquired in this way, the 2nd catalyst 25, and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the 1st catalyst restoration section 24 of a reaction vessel 22, the 2nd catalyst restoration section 26, and the 3rd catalyst restoration section 28 at a rate of 1:1:1 at each.

[0034] (13) The example 1st catalyst 23 of a comparison : it is the same Sn-Mo catalyst as the 1st catalyst 23 of the 1st example.

The 2nd catalyst 25: Nothing.

The 3rd catalyst 27: It is the same Zn-Cu catalyst as the 3rd catalyst 27 of the 1st example. In the example of a comparison, the 1st catalyst 23 and the 3rd catalyst 27 were filled up with the volume ratio into the reaction vessel at a rate of 1:1 at this order.

[0035] In addition, having considered as this configuration as an example of a comparison is based on the following reason.

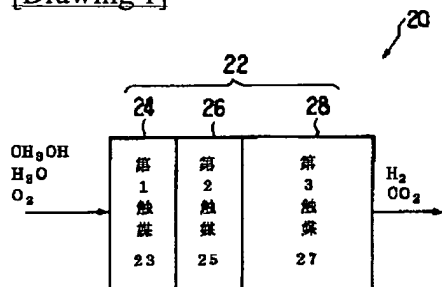
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

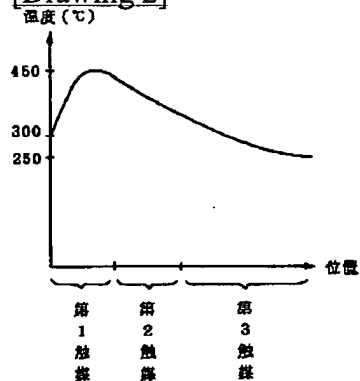
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281307

(P2000-281307A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>          | 識別記号  | F I           | テームコード (参考) |
|------------------------------------|-------|---------------|-------------|
| C 0 1 B 3/32                       |       | C 0 1 B 3/32  | A 4 G 0 4 0 |
| B 0 1 J 23/28                      |       | B 0 1 J 23/28 | M 4 G 0 6 9 |
| 23/42                              |       | 23/42         | M           |
| 23/44                              |       | 23/44         | M           |
| 23/46                              | 3 0 1 | 23/46         | 3 0 1 M     |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁) 最終頁に続く |       |               |             |

(21) 出願番号 特願平11-91255

(22) 出願日 平成11年3月31日 (1999. 3. 31)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 高橋 宏明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

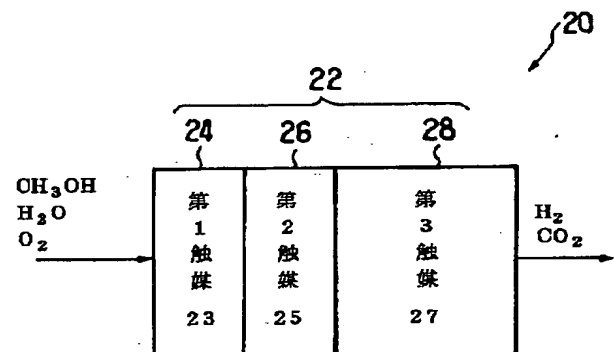
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタノールの改質装置

## (57) 【要約】

【課題】 メタノールを改質して得られる燃料中の水素の含有率を高くすると共に効率よく改質し、装置の小型化を図る。

【解決手段】 反応槽22に酸化第二鉄または二酸化錫に三酸化モリブデンを担持させた第1触媒23、多孔質金属酸化物に貴金属を担持させた第2触媒25、酸化銅と酸化亜鉛とを含む金属酸化物からなる第3触媒27とをこの順に充填する。メタノールの中間生成物としてのアルデヒドへの転化反応は遅いがアルデヒドの水素への転化反応は早い第3触媒27の前段に、メタノールのアルデヒドへの転化反応の早い第1触媒23と第2触媒25と配置することにより、メタノールを効率よく改質することができる。しかも、第1触媒23はメタノールを部分酸化してアルデヒドを生成するが完全酸化しないから、燃料の水素の含有率を高くすることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタノールを水素を含有する燃料に改質する改質装置であって、

メタノールを部分酸化してアルデヒド化する第 1 触媒と、

該第 1 触媒の後段に配置され、メタノールをアルデヒドと水素とに分解する第 2 触媒と、

該第 2 触媒の後段に配置され、メタノールをアルデヒド化すると共にアルデヒドと水とから水素と二酸化炭素とを生成する第 3 触媒とを備える改質装置。

【請求項 2】 前記第 1 触媒は、酸化第二鉄または二酸化錫に三酸化モリブデンを担持させてなる触媒である請求項 1 記載の改質装置。

【請求項 3】 前記第 2 触媒は、多孔質金属酸化物に貴金属を担持させてなる触媒である請求項 1 または 2 記載の改質装置。

【請求項 4】 前記多孔質金属酸化物は、塩基性金属酸化物である請求項 3 記載の改質装置。

【請求項 5】 前記第 2 触媒は、二酸化ジルコニウムまたは二酸化セリウムに白金またはパラジウムを担持させてなる触媒である請求項 1 または 2 記載の改質装置。

【請求項 6】 前記第 3 触媒は、酸化銅と酸化亜鉛とを含む金属酸化物からなる触媒である請求項 1 ないし 5 いずれか記載の改質装置。

【請求項 7】 前記第 3 触媒は、前記金属酸化物として酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素のいずれかを任意成分として含む触媒である請求項 6 記載の改質装置。

【請求項 8】 メタノールを水素を含有する燃料に改質する改質装置であって、

酸化第二鉄または二酸化錫に三酸化モリブデンを担持させてなる第 1 触媒と、

該第 1 触媒の後段に配置され、多孔質金属酸化物に貴金属を担持させてなる第 2 触媒と、

該第 2 触媒の後段に配置され、酸化銅と酸化亜鉛とを含む金属酸化物からなる第 3 触媒とを備える改質装置。

【請求項 9】 前記第 1 触媒の前記第 3 触媒に対する容積比は、0.1 ないし 1.0 である請求項 1 ないし 8 いずれか記載の改質装置。

【請求項 10】 前記第 2 触媒の前記第 3 触媒に対する容積比は、0.1 ないし 1.0 である請求項 1 ないし 9 いずれか記載の改質装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタノールの改質装置に関し、詳しくは、メタノールを水素を含有する燃料に改質する改質装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種のメタノールの改質装置としては、反応層の温度分布に応じて異なる触媒を配置し

てなるものが提案されている（例えば、特開昭 63-129002 号公報など）。この改質装置では、反応層の温度が入り口側から順次降下することから、入り口側から Zn-Cr 系触媒、Cu-Zn-Cr 系触媒、Cu-Zn 系触媒を 1:1:1 の割合で配置することによりメタノールの改質率（転化率）を向上させることができるとされている。なお、この改質装置では、吸熱反応であるメタノールの改質反応に必要な熱を得るために、前述の触媒の前段にメタノールを完全酸化する触媒として酸化アルミニウム等に貴金属を担持させてなるものを配置している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、こうした改質装置では、改質して得られる燃料における水素の含有率が低くなるという問題があった。これは、反応層の前段に貴金属触媒を配置してメタノールを完全酸化して水と二酸化炭素とにして、すべてのメタノールを改質しないことによる。また、この改質装置では、反応層が大型化するという問題もあった。Zn-Cr 系触媒はメタノールを改質反応の中間体としてのアルデヒドを生成する反応が遅いため、メタノールの転化率を高くするには十分な時間が必要となり、その分、反応層の容量が大きくなってしまう。

【0004】本発明のメタノールの改質装置は、改質して得られる燃料の水素の含有率を高くすることを目的の一つとする。また、本発明のメタノールの改質装置は、効率よくメタノールを改質することを目的の一つとする。さらに、本発明のメタノールの改質装置は、装置の小型化を目的の一つとする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】本発明のメタノールの改質装置は、上述の目的の少なくとも一部を達成するために以下の手段を採った。

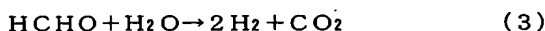
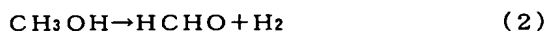
【0006】本発明の第 1 のメタノールの改質装置は、メタノールを水素を含有する燃料に改質する改質装置であって、メタノールを部分酸化してアルデヒド化する第 1 触媒と、該第 1 触媒の後段に配置され、メタノールをアルデヒドと水素とに分解する第 2 触媒と、該第 2 触媒の後段に配置され、メタノールをアルデヒド化すると共にアルデヒドと水とから水素と二酸化炭素とを生成する第 3 触媒とを備えることを要旨とする。

【0007】この本発明の第 1 のメタノールの改質装置では、第 1 触媒が主として次式（1）の反応により供給されたガス中に含まれる酸素のモル比に応じたメタノールを部分酸化してアルデヒド化し、第 2 触媒が主として次式（2）の反応により未反応のメタノールの大半をアルデヒドと水素とに分解し、第 3 触媒が主として式

（2）の反応により未反応のメタノールをアルデヒド化すると共に次式（3）の反応により第 1 触媒や第 2 触媒、第 3 触媒により生成したアルデヒドから水素を生成

する。

【0008】



【0009】こうした本発明の第1のメタノールの改質装置によれば、メタノールを効率よく水素を含有する燃料に改質することができる。この結果、装置を小型化することができる。また、メタノールを完全酸化しないから、得られる燃料に含まれる水素の含有率を高くすることができる。

【0010】本発明の第1のメタノールの改質装置において、前記第1触媒は、酸化第二鉄または二酸化錫に三酸化モリブデンを担持させてなる触媒であるものとすることもできる。

【0011】また、本発明の第1のメタノールの改質装置において、前記第2触媒は、多孔質金属酸化物に貴金属を担持させてなる触媒であるものとすることもできる。この態様の本発明の第1のメタノールの改質装置において、前記多孔質金属酸化物は、塩基性金属酸化物であるものとすることもできる。

【0012】さらに、本発明の第1のメタノールの改質装置において、前記第2触媒は、二酸化ジルコニウムまたは二酸化セリウムに白金またはパラジウムを担持させてなる触媒であるものとすることもできる。こうすれば、より効率よくメタノールを改質することができる。

【0013】あるいは、本発明の第1のメタノールの改質装置において、前記第3触媒は、酸化銅と酸化亜鉛とを含む金属酸化物からなる触媒であるものとすることもできる。この態様の本発明の第1のメタノールの改質装置において、前記第3触媒は、前記金属酸化物として酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素のいずれかを任意成分として含む触媒であるものとすることもできる。こうすれば、第3触媒の耐久性を向上させることができる。

【0014】本発明の第2のメタノールの改質装置は、メタノールを水素を含有する燃料に改質する改質装置であって、酸化第二鉄または二酸化錫に三酸化モリブデンを担持させてなる第1触媒と、該第1触媒の後段に配置され、多孔質金属酸化物に貴金属を担持させてなる第2触媒と、該第2触媒の後段に配置され、酸化銅と酸化亜鉛とを含む金属酸化物からなる第3触媒とを備えることを要旨とする。

【0015】この本発明の第2のメタノールの改質装置では、酸化第二鉄または二酸化錫に三酸化モリブデンを担持させてなる第1触媒が主として前述の式(1)の反応により供給されたガス中に含まれる酸素のモル比に応じたメタノールを部分酸化してアルデヒド化し、多孔質金属酸化物に貴金属を担持させてなる第2触媒が主として前述の式(2)の反応により未反応のメタノールの大

半をアルデヒドと水素とに分解し、酸化銅と酸化亜鉛とを含む金属酸化物からなる第3触媒が主として式(2)の反応により未反応のメタノールをアルデヒド化すると共に前述の式(3)の反応により第1触媒や第2触媒、第3触媒により生成したアルデヒドから水素を生成する。

【0016】こうした本発明の第2のメタノール改質装置によれば、メタノールのアルデヒド化反応は遅いがアルデヒドの水素化反応の早い第3触媒の前段にメタノールのアルデヒド化反応が早い第1触媒や第2触媒を配置することにより、全体としての反応を短時間に行なうことができ、メタノールを効率よく水素を含有する燃料に改質することができる。この結果、装置を小型化することができる。また、メタノールを完全酸化しないから、得られる燃料に含まれる水素の含有率を高くすることができる。

【0017】これら本発明の第1または第2のメタノールの改質装置において、前記第1触媒の前記第3触媒に対する容積比は、0.1ないし1.0であるものとすることもでき、前記第2触媒の前記第3触媒に対する容積比は、0.1ないし1.0であるものとすることもできる。

【0018】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を実施例を用いて説明する。図1は、本発明の一実施例であるメタノールの改質装置20の構成の概略を示す構成図である。図示するように、実施例のメタノールの改質装置20は、その3つの触媒が充填された反応槽22を備える。反応槽22は、メタノールや水蒸気、酸素等を含有する原料が流される順に、前述した式(1)の反応によりメタノールを部分酸化してアルデヒド化する第1触媒23が充填された第1触媒充填部24と、同じく前述した式(2)の反応によりメタノールをアルデヒドと水素とに分解する第2触媒25が充填された第2触媒充填部26と、式(2)の反応によりメタノールをアルデヒド化すると共に式(3)の反応により第1触媒充填部24や第2触媒充填部26等で生成したアルデヒドと水とから水素と二酸化炭素とを生成する第3触媒27が充填された第3触媒充填部28とから構成されている。

【0019】第1触媒23としては、酸化第二鉄または二酸化錫に三酸化モリブデンを担持させたものが有効である。第2触媒25としては、多孔質金属酸化物に貴金属を担持させたものが有効であり、特に多孔質金属酸化物として二酸化ジルコニウムや二酸化セリウム等の塩基性金属酸化物を用いると共にこれに担持させる貴金属として白金やパラジウムを用いるものが有効である。第3触媒27としては、酸化銅と酸化亜鉛とを含む金属酸化物が有効であり、他の金属酸化物として酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素のいずれかを任意成分として含むものとしてもよい。

【0020】反応槽 22 における各部は、第 1 触媒充填部 24 の第 3 触媒充填部 28 に対する容積比が 0.1 ないし 1.0 であり、第 2 触媒充填部 26 の第 3 触媒充填部 28 に対する容積比が 0.1 ないし 1.0 であるよう設計することができる。

【0021】以下、具体的な実施例を用いて説明する。

【0022】A. 触媒の調製と充填比率

(1) 第 1 実施例

第 1 触媒 23 : 二酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) の粉末 100 g に  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の溶液を含浸させてモリブデンを 10 wt % 担持させ、これを 110℃ で 3 時間乾燥させた後に 500℃ で 1 時間焼成する。こうして得られた粉末を 1~3 mm 程度の大きさのペレットとして第 1 実施例の第 1 触媒 23 とする。以下、この触媒を Sn-Mo 触媒と呼ぶ。

第 2 触媒 25 : 二酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) の粉末 100 g にジニトロジアミン白金硝酸溶液を含浸させて白金を 10 wt % 担持させ、110℃ で 3 時間乾燥させた後に、500℃ で 1 時間焼成する。こうして得られた粉末を 1~3 mm 程度の大きさのペレットとして第 1 実施例の第 2 触媒 25 とする。以下、この触媒を Ce-Pt 触媒と呼ぶ。

第 3 触媒 27 : 酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) の粉末 100 g に硝酸銅溶液を含浸させて銅を 30 wt % 担持させ、110℃ で 3 時間乾燥させた後に、500℃ で 1 時間焼成する。こうして得られた粉末を 1~3 mm 程度の大きさのペレットとして第 1 実施例の第 3 触媒 27 とする。以下、この触媒を Zn-Cu 触媒と呼ぶ。第 1 実施例では、こうして得られた第 1 触媒 23、第 2 触媒 25、第 3 触媒 27 を体積比で 1 : 1 : 1 の割合で反応槽 22 の第 1 触媒充填部 24、第 2 触媒充填部 26、第 3 触媒充填部 28 にそれぞれに充填した。

【0023】(2) 第 2 実施例

第 1 触媒 23 : 酸化第二鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の粉末 100 g に  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の溶液を含浸させてモリブデンを 10 wt % 担持させ、これを 110℃ で 3 時間乾燥させた後に 500℃ で 1 時間焼成する。こうして得られた粉末を 1~3 mm 程度の大きさのペレットとして第 2 実施例の第 1 触媒 23 とする。以下、この触媒を Fe-Mo 触媒と呼ぶ。

第 2 触媒 25 : 二酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) の粉末 100 g にジニトロジアミン白金硝酸溶液を含浸させて白金を 10 wt % 担持させ、110℃ で 3 時間乾燥させた後に、500℃ で 1 時間焼成する。こうして得られた粉末を 1~3 mm 程度の大きさのペレットとして第 2 実施例の第 2 触媒 25 とする。以下、この触媒を Zr-Pt 触媒と呼ぶ。

第 3 触媒 27 : 第 1 実施例の第 3 触媒 27 と同一の Zn-Cu 触媒である。第 2 実施例では、こうして得られた第 1 触媒 23、第 2 触媒 25、第 3 触媒 27 を体積比で

1 : 1 : 1 の割合で反応槽 22 の第 1 触媒充填部 24、第 2 触媒充填部 26、第 3 触媒充填部 28 にそれぞれに充填した。

【0024】(3) 第 3 実施例

第 1 触媒 23 : 第 1 実施例の第 1 触媒 23 と同一の Sn-Mo 触媒である。

第 2 触媒 25 : 二酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) の粉末 100 g に硝酸パラジウム溶液を含浸させてパラジウムを 10 wt % 担持させ、110℃ で 3 時間乾燥させた後に、500℃ で 1 時間焼成する。こうして得られた粉末を 1~3 mm 程度の大きさのペレットとして第 3 実施例の第 2 触媒 25 とする。以下、この触媒を Ce-Pd 触媒と呼ぶ。

第 3 触媒 27 : 第 1 実施例の第 3 触媒 27 と同一の Zn-Cu 触媒である。第 3 実施例では、こうして得られた第 1 触媒 23、第 2 触媒 25、第 3 触媒 27 を体積比で 1 : 1 : 1 の割合で反応槽 22 の第 1 触媒充填部 24、第 2 触媒充填部 26、第 3 触媒充填部 28 にそれぞれに充填した。

【0025】(4) 第 4 実施例

第 1 触媒 23 : 第 2 実施例の第 1 触媒 23 と同一の Fe-Mo 触媒である。

第 2 触媒 25 : 二酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) の粉末 100 g に硝酸パラジウム溶液を含浸させてパラジウムを 10 wt % 担持させ、110℃ で 3 時間乾燥させた後に、500℃ で 1 時間焼成する。こうして得られた粉末を 1~3 mm 程度の大きさのペレットとして第 4 実施例の第 2 触媒 25 とする。以下、この触媒を Zr-Pd 触媒と呼ぶ。

第 3 触媒 27 : 第 1 実施例の第 3 触媒 27 と同一の Zn-Cu 触媒である。第 4 実施例では、こうして得られた第 1 触媒 23、第 2 触媒 25、第 3 触媒 27 を体積比で 1 : 1 : 1 の割合で反応槽 22 の第 1 触媒充填部 24、第 2 触媒充填部 26、第 3 触媒充填部 28 にそれぞれに充填した。

【0026】(5) 第 5 実施例

第 1 触媒 23 : 第 1 実施例の第 1 触媒 23 と同一の Sn-Mo 触媒である。

第 2 触媒 25 : 第 3 実施例の第 2 触媒 25 と同一の Ce-Pd 触媒である。

第 3 触媒 27 : 第 1 実施例の第 3 触媒 27 と同一の Zn-Cu 触媒である。

第 5 実施例では、こうして得られた第 1 触媒 23、第 2 触媒 25、第 3 触媒 27 を体積比で 1 : 1 : 2 の割合で反応槽 22 の第 1 触媒充填部 24、第 2 触媒充填部 26、第 3 触媒充填部 28 にそれぞれに充填した。

【0027】(6) 第 6 実施例

第 1 触媒 23 : 第 2 実施例の第 1 触媒 23 と同一の Fe-Mo 触媒である。

第 2 触媒 25 : 第 4 実施例の第 2 触媒 25 と同一の Zr

-Pd触媒である。

第3触媒27：第1実施例の第3触媒27と同一のZn-Cu触媒である。

第6実施例では、こうして得られた第1触媒23、第2触媒25、第3触媒27を体積比で1：1：2の割合で反応槽22の第1触媒充填部24、第2触媒充填部26、第3触媒充填部28にそれぞれに充填した。

【0028】(7)第7実施例

第1触媒23：第2実施例の第1触媒23と同一のFe-Mo触媒である。

第2触媒25：第4実施例の第2触媒25と同一のZr-Pd触媒である。

第3触媒27：第1実施例の第3触媒27と同一のZn-Cu触媒である。

第7実施例では、こうして得られた第1触媒23、第2触媒25、第3触媒27を体積比で3：4：5の割合で反応槽22の第1触媒充填部24、第2触媒充填部26、第3触媒充填部28にそれぞれに充填した。

【0029】(8)第8実施例

第1触媒23：第1実施例の第1触媒23と同一のSn-Mo触媒である。

第2触媒25：二酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )の粉末100gに硝酸ロジウム溶液を含浸させてロジウムを10wt%担持させ、110℃で3時間乾燥させた後に、500℃で1時間焼成する。こうして得られた粉末を1～3mm程度の大きさのペレットとして第8実施例の第2触媒25とする。以下、この触媒をCe-Rh触媒と呼ぶ。

第3触媒27：第1実施例の第3触媒27と同一のZn-Cu触媒である。第8実施例では、こうして得られた第1触媒23、第2触媒25、第3触媒27を体積比で1：1：1の割合で反応槽22の第1触媒充填部24、第2触媒充填部26、第3触媒充填部28にそれぞれに充填した。

【0030】(9)第9実施例

第1触媒23：第1実施例の第1触媒23と同一のSn-Mo触媒である。

第2触媒25：二酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )の粉末100gに硝酸ルテニウム溶液を含浸させてルテニウムを10wt%担持させ、110℃で3時間乾燥させた後に、500℃で1時間焼成する。こうして得られた粉末を1～3mm程度の大きさのペレットとして第9実施例の第2触媒25とする。以下、この触媒をZr-Ru触媒と呼ぶ。

第3触媒27：第1実施例の第3触媒27と同一のZn-Cu触媒である。第9実施例では、こうして得られた第1触媒23、第2触媒25、第3触媒27を体積比で1：1：1の割合で反応槽22の第1触媒充填部24、第2触媒充填部26、第3触媒充填部28にそれぞれに充填した。

【0031】(10)第10実施例

第1触媒23：第1実施例の第1触媒23と同一のSn-Mo触媒である。

第2触媒25：二酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )の粉末100gに硝酸イリジウム溶液を含浸させてロジウムを10wt%担持させ、110℃で3時間乾燥させた後に、500℃で1時間焼成する。こうして得られた粉末を1～3mm程度の大きさのペレットとして第10実施例の第2触媒25とする。以下、この触媒をCe-Ir触媒と呼ぶ。

第3触媒27：第1実施例の第3触媒27と同一のZn-Cu触媒である。第10実施例では、こうして得られた第1触媒23、第2触媒25、第3触媒27を体積比で1：1：1の割合で反応槽22の第1触媒充填部24、第2触媒充填部26、第3触媒充填部28にそれぞれに充填した。

【0032】(11)第11実施例

第1触媒23：第1実施例の第1触媒23と同一のSn-Mo触媒である。

第2触媒25：アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の粉末100gにジニトロジアミン白金硝酸溶液を含浸させて白金を10wt%担持させ、110℃で3時間乾燥させた後に、500℃で1時間焼成する。こうして得られた粉末を1～3mm程度の大きさのペレットとして第11実施例の第2触媒25とする。以下、この触媒をAl-Pt触媒と呼ぶ。

第3触媒27：第1実施例の第3触媒27と同一のZn-Cu触媒である。第11実施例では、こうして得られた第1触媒23、第2触媒25、第3触媒27を体積比で1：1：1の割合で反応槽22の第1触媒充填部24、第2触媒充填部26、第3触媒充填部28にそれぞれに充填した。

【0033】(12)第12実施例

第1触媒23：第2実施例の第1触媒23と同一のFe-Mo触媒である。

第2触媒25：第4実施例の第2触媒25と同一のZr-Pd触媒である。

第3触媒27：酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )の粉末50gと二酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )の粉末50gの混合粉末に硝酸銅溶液を含浸させて銅を30wt%担持させ、110℃で3時間乾燥させた後に、500℃で1時間焼成する。こうして得られた粉末を1～3mm程度の大きさのペレットとして第12実施例の第3触媒27とする。以下、この触媒をZn-Zr-Cu触媒と呼ぶ。第12実施例では、こうして得られた第1触媒23、第2触媒25、第3触媒27を体積比で1：1：1の割合で反応槽22の第1触媒充填部24、第2触媒充填部26、第3触媒充填部28にそれぞれに充填した。

【0034】(13)比較例

第1触媒23：第1実施例の第1触媒23と同一のSn

-Mo触媒である。

第2触媒25：なし。

第3触媒27：第1実施例の第3触媒27と同一のZn-Cu触媒である。比較例では、第1触媒23と第3触媒27とを体積比で1：1の割合で反応槽にこの順に充填した。

【0035】なお、比較例としてこの構成としたのは次の理由による。第1触媒23が存在せず第2触媒25と第3触媒27のみにより構成されたものは、従来技術の欄で説明した特開昭63-129002号公報記載のものと同様な構成となり、第2触媒25でメタノールの完全酸化が生じて得られる燃料中の水素の含有率を下げるのは明らかであり、上述の実施例と比較する必要もないと考えられる。また、第3触媒27が存在せず第1触媒23と第2触媒25のみにより構成されたものは、生成したアルデヒドと水とを反応させて水素と二酸化炭素にする上述の式(3)を行なうことができず、これも明らかに実施例と比較する必要もない。第1触媒23のみにより構成されるものや第2触媒25のみにより構成されるものも上述の(3)の反応が期待できない理由から、実施例と比較する必要はない。さらに、第3触媒27のみにより構成されるものは、従来技術の欄で説明した特\*

\*開昭63-129002号公報記載のものより性能が劣ることは明らかだから、これも実施例と比較する必要がない。したがって、性能の比較が必要なものは、上述の比較例となる。ただし、この比較例は従来技術ではないことは勿論であり、第1触媒23と第2触媒25と第3触媒27とをこの順に配置する各実施例の構成との性能の比較においてのみ有意なものである。

#### 【0036】B. 評価方法と実験結果

上述の第1実施例ないし第12実施例の各改質装置と比較例の改質装置に対して、メタノールのモル数に対する水のモル数の比( $H_2O/CH_3OH$ )が値2.0でメタノール中の炭素原子の数に対する酸素原子の数の比( $O/C$ )が0.23となる混合ガスを調製し、この混合ガスをメタノールに対する液空間速度(LHSV)が2[1/h]となり、改質反応層の流入口の混合ガスの温度が300℃で出口のガスの温度が250℃となる条件でメタノールを水蒸気改質した。反応槽22の各部の温度は図2のように推定される。実験の結果を次表に示す。なお、表中、メタノール転化率は反応層で改質反応を生じたメタノールの比率である。

#### 【0037】

【表1】

|        | 第1触媒  | 第2触媒  | 第3触媒     | 比率    | メタノール転化率 |
|--------|-------|-------|----------|-------|----------|
| 第1実施例  | Sn-Mo | Ce-Pt | Zn-Cu    | 1:1:1 | 95       |
| 第2実施例  | Fe-Mo | Zr-Pt | Zn-Cu    | 1:1:1 | 93       |
| 第3実施例  | Sn-Mo | Ce-Pd | Zn-Cu    | 1:1:1 | 92       |
| 第4実施例  | Fe-Mo | Zr-Pd | Zn-Cu    | 1:1:1 | 91       |
| 第5実施例  | Sn-Mo | Ce-Pd | Zn-Cu    | 1:1:2 | 93       |
| 第6実施例  | Fe-Mo | Zr-Pd | Zn-Cu    | 1:1:2 | 92       |
| 第7実施例  | Fe-Mo | Zr-Pd | Zn-Cu    | 3:4:5 | 95       |
| 第8実施例  | Sn-Mo | Ce-Rh | Zn-Cu    | 1:1:1 | 87       |
| 第9実施例  | Sn-Mo | Zr-Ru | Zn-Cu    | 1:1:1 | 85       |
| 第10実施例 | Sn-Mo | Ce-Ir | Zn-Cu    | 1:1:1 | 84       |
| 第11実施例 | Sn-Mo | Al-Pt | Zn-Cu    | 1:1:1 | 88       |
| 第12実施例 | Fe-Mo | Zr-Pd | Zn-Zr-Cu | 1:1:1 | 94       |
| 比較例    | Sn-Mo |       | Zn-Cu    | 1:0:1 | 70       |

【0038】表から解るように、第1実施例ないし第12実施例のメタノールの改質装置は、比較例のメタノール改質装置に比して高いメタノール転化率を示す。特に

第1実施例ないし第7実施例および第12実施例のメタノールの改質装置は、第8実施例ないし第11実施例のメタノールの改質装置に比して高いメタノールの転化率

11

を示す。このことは、第2触媒25として用いる貴金属のうち白金とパラジウムがロジウムやルテニウム、イリジウムに比して性能が高いことを示している。また、第2触媒25の多孔質金属酸化物としては、アルミナより二酸化セリウムや二酸化ジルコニウムなどの塩基性金属酸化物の方が性能が高いことを示している。さらに、第1触媒23や第2触媒25の容積比を小さくしても十分な性能を示すことを示している。また、第12実施例のメタノールの改質装置が示すように第3触媒27として酸化亜鉛と酸化銅以外の金属酸化物が含まれてもよいことが解る。

【0039】以上説明した実施例のメタノールの改質装置20によれば、メタノールを効率よく水素を含有する燃料に改質することができる。しかも、第1触媒23はメタノールを部分酸化してアルデヒドに転化するが完全酸化しないから、改質により得られる燃料中の水素の含有率を高くすることができる。これらの結果、装置を小型化することができる。

【0040】各実施例のメタノールの改質装置は、水蒸

12

気を用いてメタノールを改質する触媒として用いたが、メタノール以外の炭化水素系の燃料（例えば、メタンなど）を改質する触媒として用いるものとしてもよい。

【0041】以上、本発明の実施の形態について実施例を用いて説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる形態で実施し得ることは勿論である。

#### 【図面の簡単な説明】

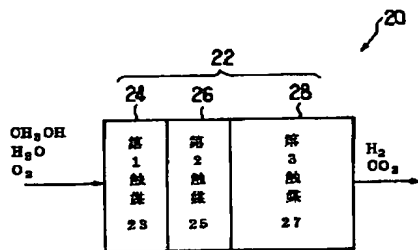
10 【図1】 本発明の一実施例であるメタノールの改質装置20の構成の概略を示す構成図である。

【図2】 反応槽22の各部の推定温度を例示する説明図である。

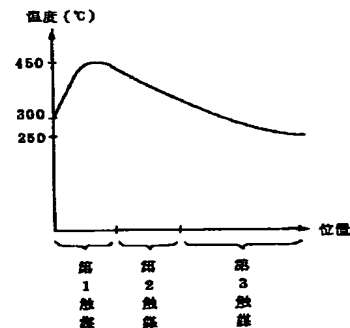
#### 【符号の説明】

20 メタノールの改質装置、22 反応槽、23 第1触媒、24 第1触媒充填部、25 第2触媒、26 第2触媒充填部、27 第3触媒、28 第3触媒充填部。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

B01J 23/63  
23/80  
23/88

識別記号

F I

B01J 23/80  
23/88  
23/56

テマコード(参考)

M  
M  
301M

F ターム (参考) 4G040 EA02 EA06 EB18 EB23 EC01  
EC02

4G069 AA03 BA01A BA01B BA02A  
BA05A BA05B BA47A BB02A  
BB02B BB04A BB04B BB06A  
BB06B BC22A BC22B BC31A  
BC31B BC35A BC35B BC43A  
BC43B BC59A BC59B BC66A  
BC66B BC69A BC70B BC71B  
BC72B BC74B BC75A BC75B  
CC25 EA02Y EB18Y EE09